

PCT/JP 00/08180

12.01.01

3700/08180
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 JAN 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年11月26日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第336839号

出願人
Applicant(s):

日産自動車株式会社

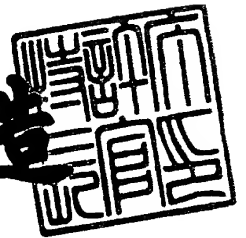
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3077092

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-00148

【提出日】 平成11年11月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F01N 3/10

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【請求項の数】 11

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
社内

 【氏名】 山本 伸司

【特許出願人】

 【識別番号】 000003997

 【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

 【代表者】 ▲塙▼ 義一

【代理人】

 【識別番号】 100102141

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 的場 基憲

 【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 061067

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9810101

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一体構造型担体上に HC 吸着層を積層し、この上に H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、

上記 HC 吸着層がゼオライトを含有し、

上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が、対象とする内燃機関のコールド運転時に上記 HC 吸着層に吸着し暖機運転過程で脱離する炭化水素と、暖機運転後の遊離炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、これら水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が H_2 生成触媒成分と NO_x 浄化触媒成分とを含み、

この H_2 生成触媒成分が、上記 HC 吸着層上に積層され、炭化水素を部分酸化して水素を生成する HC 部分酸化層と、この HC 部分酸化層上に積層され、一酸化炭素を水蒸気改質して水素を生成する CO 水蒸気改質層とを形成し、

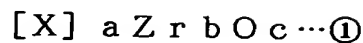
上記 HC 部分酸化層がパラジウムを担持したセリウム酸化物を含有し、上記 CO 水蒸気改質層がロジウムを担持したジルコニウム酸化物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上記 HC 部分酸化層及び CO 水蒸気改質層の触媒入口側部分が、パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層で置換されていることを特徴とする請求項 3 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 上記 NO_x 浄化触媒成分に接触する排気ガスが、水素量／全還元成分量 ≥ 0.3 で表されるガス組成を満足することを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 上記ロジウムを担持したジルコニウム酸化物が、アルカリ土

類金属を含有し、その組成が次式①



(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbは、原子比率、cは、X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす)で表されることを特徴とする請求項3～5のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 上記HC吸着層、HC部分酸化層、CO水蒸気改質層及び上記置換されている触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、NOx浄化触媒成分を含有することを特徴とする請求項3～6のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 上記HC吸着層、HC部分酸化層、CO水蒸気改質層及び上記置換されている触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、パラジウム、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のNOx還元成分を含有することを特徴とする請求項3～7のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 上記HC吸着層のゼオライトが、Si/2Al比 $= 10 \sim 500$ のH型 β -ゼオライトを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 上記HC吸着層のゼオライトが、H型 β -ゼオライトと、MFI、Y型、USY及びモルデナイトから成る群より選ばれた少なくとも1種のゼオライトとを含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 上記HC吸着層のゼオライトが、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、リン、ホウ素及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒に係り、更に詳細には、酸素過剰排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) を高効率で浄化する排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、自動車等の内燃機関の排気ガス浄化用触媒として、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と NO_x の還元とを同時に行う触媒が汎用されている。

このような触媒としては、耐火性担体上のアルミナコート層に、Pd、PtやRh等の貴金属を担持させたもの及び必要に応じて助触媒成分としてCe、La等の希土類金属やNi等のベースメタル酸化物を添加したもの等が開示されている(特開昭58-20307号公報)。

上記公報に開示されている触媒は、排ガス温度及びエンジンの設定空燃比の影響を強く受け、特に内燃機関の排ガスが酸素過剰のときには、窒素酸化物を浄化することができない。

このような内燃機関の排ガスが酸素過剰の時に窒素酸化物を浄化する方法として、特許掲載2600429号公報に、排ガスが酸素過剰のときに NO_x を吸収させ、その後酸素濃度を低下させて一時的にリッチ雰囲気にするることにより、吸収された NO_x を放出して浄化处理する、いわゆるリッチスパイクによる方法が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報で開示されているような、リッチスパイクによる方法では、酸素過剰の運転領域においても定期的に排ガス中の酸素濃度を低下させる必要があり、更に、酸素濃度が低下した条件下で NO_x を還元反応させるために、還元剤として多量のHC、COを供給する必要があり、酸素過剰で走行することによる燃費向上の効果が十分に得られないという課題があった。

【0004】

更に、 NO_x 浄化反応で消費されなかった HC 、 CO 成分を十分に浄化するためには、酸化反応で浄化させるか、 NO_x 吸蔵触媒の後段に三元触媒を配置して浄化する必要がある。

しかしながら、このような触媒システムでは、 HC 、 CO を浄化する触媒が排気流路の後段に配置されるため、十分な HC 、 CO の浄化性能が得られず、特にエンジン始動直後に排出される HC 、 CO 成分浄化が困難であるという課題もあった。

【0005】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、酸素過剰雰囲気下において、 H_2 を還元剤として NO_x を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていた HC 、 CO 成分、特にエンジン始動後の低温域での HC を著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、特定の HC 部分酸化処理と CO 変成処理等を行って H_2 を生成し、この H_2 を NO_x 還元剤とすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、一体構造型担体上に HC 吸着層を積層し、この上に H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、

上記 HC 吸着層がゼオライトを含有し、

上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が、対象とする内燃機関のコールド運転時に上記 HC 吸着層に吸着し暖機

運転過程で脱離する炭化水素と、暖機運転後の遊離炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、これら水素を用いて窒素酸化物を浄化することを特徴とする。

【0009】

更に、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が H_2 生成触媒成分と NO_x 浄化触媒成分とを含み、この H_2 生成触媒成分が、上記HC吸着層上に積層され、炭化水素を部分酸化して水素を生成するHC部分酸化層と、このHC部分酸化層上に積層され、一酸化炭素を水蒸気改質して水素を生成するCO水蒸気改質層とを形成し、上記HC部分酸化層がパラジウムを担持したセリウム酸化物を含有し、上記CO水蒸気改質層がロジウムを担持したジルコニウム酸化物を含有することを特徴とする。

【0010】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC部分酸化層及びCO水蒸気改質層の触媒入口側部分が、パラジウムを担持したアルミナを含有する触媒層で置換されていることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の更に他の好適形態は、上記 NO_x 浄化触媒成分に接触する排気ガスが、水素量／全還元成分量 ≥ 0.3 で表されるガス組成を満足することを特徴とする。

【0012】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記ロジウムを担持したジルコニウム酸化物が、アルカリ土類金属を含有し、その組成が次式①

$$[X] aZr bOc \cdots \text{①}$$

(式中のXは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからる群より選ばれた少なくとも1種の元素、a及びbは、原子比率、cは、X及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす)で表されることを特徴とする。

【0013】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層、HC部分酸化層、CO水蒸気改質層及び上記置換されている触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、NO_x浄化触媒成分を含有することを特徴とする。

【0014】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層、HC部分酸化層、CO水蒸気改質層及び上記置換されている触媒層から成る群より選ばれた少なくとも1つの触媒層が、パラジウム、アルミナ、アルカリ金属及びアルカリ土類金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のNO_x還元成分を含有することを特徴とする。

【0015】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の更に他の好適形態は、上記HC吸着層のゼオライトが、Si/2Al比=10~500のH型β-ゼオライトを含有することを特徴とする。

【0016】

更にまた、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層のゼオライトが、H型β-ゼオライトと、MFI、Y型、USY及びモルデナイトから成る群より選ばれた少なくとも1種のゼオライトとを含有することを特徴とする。

【0017】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の他の好適形態は、上記HC吸着層のゼオライトが、パラジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、リン、ホウ素及びジルコニウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の排気ガス浄化用触媒について詳細に説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、一体構造型担体上に、HC吸着層を積層し、

この上に、 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層を積層して成る。

【0019】

上記HC吸着層は、炭化水素吸着能を持つゼオライトを主成分とし、対象とする内燃機関のコールド運転時、即ちエンジン始動直後で触媒がまだ低温であるときにはHCを吸着し、触媒暖機過程（100～300℃）にあるときにはHCを脱離する。

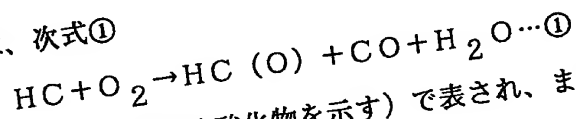
次に、上記HC吸着層に積層されている H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層は、後述するHC・CO変成反応により、脱離HCから H_2 を生成し、また、排ガス中の遊離のHC及び／又はCOからも H_2 を生成する。

これらの生成された H_2 は、 NO_x 還元剤として排ガス中の NO_x とよく反応する。

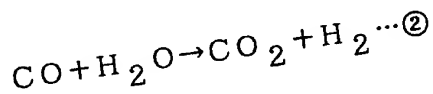
このとき、 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層に含まれる NO_x 浄化触媒成分は、温度が上昇しておらず十分に活性化してはいないが、 H_2 と NO_x との反応性が高いため、エンジン始動直後から酸素過剰雰囲気運転制御に到達するまでの触媒暖機過程に排出される NO_x を効率よく浄化できると推察される。

【0020】

また、上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層で行われる上記HC・CO変成反応は、HCの部分酸化物生成反応とCO変成反応に分けることができ、このHC部分酸化物生成反応は、次式①



（式中のHC(O)はHCの部分酸化物を示す）で表され、また上記CO変成反応は、次式②



で表される。

【0021】

上記HC・CO変成反応により H_2 を生成させるに際し、上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層は、上記HC吸着層上に積層され、HCを部分酸化して H_2 を生成するHC部分酸化層と、このHC部分酸化層に積層され、COを水蒸気改質して H_2 を生成するCO水蒸気改質層とを形成する、多層構造を採ることが好ましい

図1に示したように、触媒暖機過程で上記HC吸着層から放出されたHCは、まず、上記HC部分酸化層で部分酸化物（HC(O)）、CO及びH₂に変成され、更に上記CO水蒸気改質層でCOとH₂に変成される。

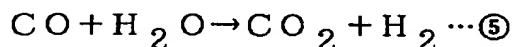
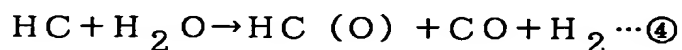
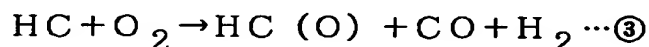
このような構造を採ることにより、上述の如く触媒暖機過程中においても、また、酸素過剰運転領域においても、H₂を供給し、触媒暖機後もNO_xを浄化処理できる。

なお、HCがHC部分酸化反応、CO水蒸気改質反応の順で変成されればよいので、上記HC部分酸化層（触媒）と上記CO水蒸気改質層（触媒）が排気ガス流路に沿ってタンデム配置を採ってもよく、上記多層構造に特に限定されるものではない。

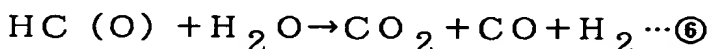
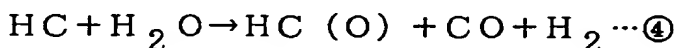
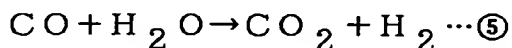
【0022】

更に、HCを部分酸化しH₂を生成するためには、上記HC部分酸化層にPdを担持したセリウム酸化物を含有させることが好ましく、COを水蒸気改質してH₂を生成するためには、上記CO水蒸気改質層にRhを担持したジルコニウム酸化物を含有させることが好ましい。

これらの貴金属や酸化物を含有させることにより、排ガスを本発明の排ガス浄化用触媒内に通過させた場合、上記HC部分酸化層においては、主に次式③～⑤



の反応が起こり、上記CO水蒸気改質層においては、主に次式④～⑥



の反応が起こり、H₂が生成されるとともに排ガス成分、特にHCとCOが浄化される。

【0023】

更にまた、上記H₂生成・NO_x浄化触媒層が上述のようなH₂生成触媒成分

だけではなく、 NO_x 浄化触媒成分をも含むことにより、1つの触媒で NO_x 還元剤である H_2 を生成するとともに、 NO_x を効率よく浄化することができる。

【0024】

更に、エンジン暖機過程終了後においても、排ガス中の HC 、 CO から H_2 を有意に生成させるために、本発明の排気ガス浄化用触媒は、上流側の上記 H_2 生成触媒の一部、即ち該触媒入口側部分が、 Pd を担持するアルミナを含有する触媒層に置換されていることが好ましい。

従って、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態において、触媒入口側は上記 HC 吸着触媒層の上に Pd 担持アルミナを含有する HC 部分酸化触媒が積層されており、その下流側は上記 HC 吸着層の上に Pd 担持セリウム酸化物を含有する HC 部分酸化層と Pd 担持ジルコニウム酸化物を含有する CO 水蒸気改質層とが積層されている構造を採る。

図2に上記構造を採る一例を示すが、本発明の排ガス浄化用触媒はこれに限定されるものではない。

【0025】

また、図2に示したように、触媒暖機後は、上記 Pd を担持したアルミナを含有する置換された触媒層で排ガス中の HC を部分酸化反応により CO と H_2 に変成し、次に、上記 CO 水蒸気改質層で CO を水蒸気改質反応により H_2 に変成していると推察される。

従って、本発明においては、上述の触媒暖機過程に引き続いて、触媒暖機後も H_2 を供給でき、酸素過剰雰囲気下であっても NO_x を還元浄化できる。

【0026】

このように、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、 NO_x 浄化に用いる還元成分として、従来から主として用いられていた HC 及び CO の代わりに H_2 を用いることとしているが、更に、上記 NO_x 浄化触媒成分に接触する排気ガスにおける H_2 濃度は、 H_2 量/全還元成分量 ≥ 0.3 で表されるガス組成を満足することが好ましい。

かかるガス組成を満足すれば、排気ガス中の H_2 濃度が高くなるので、更に高い NO_x 浄化性能を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

即ち、従来、自動車エンジンからの排気ガスや排ガス触媒を用いた場合の排ガス中の H_2 比率は H_2 量/全還元成分量 < 0.3 であり、 H_2 の比率が低く、 H_2 を還元成分として有効利用することが不可能であったが、本発明ではこの比率を増大し、 H_2 を有効利用しているのである。

なお、上記排ガス組成は、 H_2 量/全還元成分量 ≥ 0.3 を満足すれば十分であるが、 H_2 量/全還元成分量 ≥ 0.5 とすることが更に好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、上記CO水蒸気改質層において、上記Rhの酸化状態をCO水蒸気改質反応に適した状態に維持するために、上記Rd担持ジルコニウム酸化物がアルカリ土類金属を含有して成ることが好ましく、その組成は、次式①



で表される。

上記式①のXは、Mg、Ca、Sr又はBa及びこれらの任意の組み合わせに係る元素を示し、aは、該元素の原子比率、bは、Zrの原子比率、cは、該元素及びZrの原子価を満足するのに必要な酸素原子数を示し、また、 $a = 0.01 \sim 0.5$ 、 $b = 0.5 \sim 0.99$ 、 $a + b = 1$ を満たす。

上記アルカリ土類金属を含有させれば、初期から耐久後まで高い触媒活性を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

更に、上記HC吸着層、上記 H_2 生成・NO_x浄化触媒層又は上記置換されている触媒及びこれらの任意の組み合わせに係る触媒層は、NO_x浄化触媒成分を含有することが好ましい。

即ち、上記HC吸着層、HC部分酸化層、CO水蒸気改質層及び置換されている触媒層のいずれにもNO_x浄化触媒成分であるPtやRh等を含有させることができる。

NO_x浄化触媒成分を含有させることによって、触媒暖機過程で H_2 を生成させると同時に、触媒暖機過程で排出されるNO_xを効率よく浄化することができ、更には、触媒暖機後も酸素過剰雰囲気下での運転制御時に排出されるNO_xを

効率よく浄化することができる。

なお、上述のように各触媒層に NO_x 浄化触媒成分を含有させるだけでなく、上記 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層の上に更に NO_x 浄化触媒層を積層してもよいし、各触媒層に NO_x 浄化触媒成分を含有させずに NO_x 浄化触媒層を積層してもよい。更には、排ガス流路上流側に本発明の排ガス浄化用触媒を、下流側に NO_x 浄化用触媒をタンデム配置してもかまわない。

【0030】

また特に、上記 HC 吸着層、 HC 部分酸化層、 CO 水蒸気改質層又は上記置換されている触媒層及びこれらの任意の組み合わせに係る触媒層は、 Pd 、アルミナ、アルカリ金属又はアルカリ土類金属及びこれらの任意の組み合わせに係る NO_x 浄化触媒成分を含有することができる。

これらの NO_x 浄化成分を含有することによって、エンジン始動直後から酸素過剰雰囲気下の定常運転制御時まで、エンジンから排出される NO_x を効率よく浄化できる。

【0031】

更に、上記各触媒層全体における上記アルカリ金属及びアルカリ土類金属含有量が、本発明の排ガス浄化用触媒における該金属含有総量の80重量%以上になると、コールドリーン域において排出される NO_x を吸収できるが、80重量%未満になると、十分な NO_x 吸収能が得られない。

また、上記各触媒層全体がアルカリ金属及びアルカリ土類金属の総量の80重量%以上を含有するためには、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属が、不溶性の化合物及び／又は難溶性の化合物であることが好ましい。

【0032】

また、上記 HC 吸着層で使用するゼオライトは、公知のゼオライトの中から適宜選択して使用することができるが、特に、常温から比較的高い温度で、しかも、水存在雰囲気下であっても十分な HC 吸着能を有し、且つ、高い耐久性を有するものを選択することが好ましい。

このようなゼオライトとしては、代表的に、 $\text{Si}/2\text{Al}$ 比が10～500の H 型 β -ゼオライトが挙げられるが、特にこれに限定されるものではない。

Si/2Al 比が 10 未満のゼオライトでは、排ガス中に共存する水分の吸着阻害が大きいため、有効に HC を吸着することができず、Si/2Al 比が 500 を超えるゼオライトでは、HC 吸着能が低下してしまうことがある。

【0033】

更に、エンジンから排出される排ガス成分に合わせて、細孔径や細孔構造の異なる MFI、Y 型、USY 又はモルデナイト及びこれらの任意の組み合わせに係るゼオライトを選択して、上記 H 型 β -ゼオライトに混合して用いれば、排ガス中の HC を効率よく吸着することができる。

【0034】

なお、上記 H 型 β -ゼオライトでも十分な HC 吸着能を有するが、上記各種ゼオライトに、Pd、Mg、Ca、Sr、Ba、Ag、Y、La、Ce、Nd、P、B 又は Zr 及びこれらの任意の組み合わせに係る元素を、イオン交換法、含浸法及び浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、HC 吸着性能や HC 脱離抑制能を更に向上することができる。

【0035】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の上記一体構造型触媒担体には、例えばハニカム担体があり、ハニカム材料としては、一般にセラミック等のコーージェライト質のものが多く用いられる。しかし、これに限られず、フェライト系ステンレス等の金属材料から成るハニカム材料を用いてもよく、更には触媒成分粉末そのものをハニカム形状に成形してもよい。

【0036】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0037】

[HC 部分酸化層の触媒粉末の調製]

硝酸 Pd 水溶液をセリウム酸化物 (CeO_2) 粉末に含浸し、乾燥・焼成して Pd 担持セリウム酸化物粉末 A を得た。この粉末の Pd 濃度は 7.06 g/L であった。

また、 CeO_2 の代わりに、 $\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ とした以外は、粉末Aと同様の操作を繰り返して得た粉末を、粉末Bとし、 $\text{Zr}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_2$ としたものを粉末C、 $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ としたものを粉末D、 $\text{Zr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_2$ としたものを粉末Eとした。

更に、Pd濃度21.2g/Lとした以外は、粉末Aと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Fとした。

【0038】

【CO水蒸気改質層の触媒粉末の調製】

硝酸Rh水溶液を $\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ 粉末に含浸し、乾燥・焼成してRh担持ジルコニウム酸化物粉末Gを得た。この粉末のRh濃度は3.53g/Lであった。

また、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ の代わりに、 $\text{Mg}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ とした以外は、粉末Gと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Hとし、 $\text{Ba}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_2$ としたものを粉末I、 $\text{Sr}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ としたものを粉末J、 $\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ としたものを粉末K、 $\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$ としたものを粉末L、 $\text{Ca}_{0.01}\text{Zr}_{0.99}\text{O}_2$ としたものを粉末M、 $\text{Ca}_{0.55}\text{Zr}_{0.45}\text{O}_2$ としたものを粉末Nとした。

【0039】

【Pd担持アルミナ触媒粉末の調製】

硝酸Pd水溶液を Al_2O_3 粉末に含浸し、乾燥・焼成してPd担持アルミナ粉末Oを得た。この粉末のPd濃度は10.6g/Lであった。

また、 Al_2O_3 の代わりに、Ce3wt. % - Al_2O_3 とした以外は、粉末Oと同様の操作を繰り返して得た粉末を粉末Pとし、Zr3wt. % - Al_2O_3 としたものを粉末Q、La3wt. % - Al_2O_3 としたものを粉末R、Zr10wt. % - Al_2O_3 としたものを粉末Sとした。

【0040】

【NO_x浄化用触媒の調製】

硝酸Pd水溶液、硝酸Pt水溶液及び硝酸Rh水溶液をそれぞれ Al_2O_3 粉

末に含浸担持し、乾燥・焼成して P d 担持アルミナ粉末、P t 担持アルミナ粉末及び R h 担持アルミナ粉末を得た。それらの貴金属濃度はそれぞれ 4 . 9 4 g / L、3 . 1 8 g / L 及び 0 . 3 5 g / L であった。これらを混合粉碎してスラリーとし、コーゼライト質モノリス担体に付着させ、乾燥・焼成したのち、酢酸ナトリウム水溶液と酢酸バリウムを含浸し、 Na_2O として 1 0 g / L、 BaO として 5 0 g / L を担持した触媒を触媒 N 1 とした。

【0 0 4 1】

〔三元触媒の調製〕

硝酸 P d 水溶液及び硝酸 R h 水溶液をそれぞれ Al_2O_3 粉末に含浸担持し、乾燥・焼成して P d 担持アルミナ粉末、R h 担持アルミナ粉末を得た。それらの貴金属濃度は 5 . 6 5 g / L 及び 0 . 5 1 g / L であった。これらを混合粉碎してスラリーとし、コーゼライト質モノリス担体に付着させ、乾燥・焼成したのち、酢酸バリウムを含浸し、 BaO として 1 0 g / L を担持した触媒を触媒 T 1 とした。

【0 0 4 2】

〔触媒仕様〕

上記各触媒粉末を表 1 及び表 2 に示した触媒仕様で一体構造型担体にコートし、各実施例及び比較例の触媒を作成した。

また、各実施例の触媒構造を、図 3（実施例 1 ～ 1 9）、図 4（実施例 2 0 ～ 2 5）及び図 5（実施例 2 6）に示した。

【0 0 4 3】

【表 1】

触媒層仕様	(g/L)		(g/L)		(g/L)		担持基材	(g/L)	Rh	担持基材	(g/L)	アルカリ	(g/L)	アルカリ土類
	Pd	担持基材	Pt	担持基材										
A	7.06	CeO2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	7.06	Zr0.1Ce0.9O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	7.06	Zr0.2Ce0.2O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	7.06	Zr0.5Ce0.5O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	7.06	Zr0.9Ce0.1O2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	21.2	CeO2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ca0.2Zr0.8O2	-	-	-	-
H	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Mg0.1Zr0.9O2	-	-	-	-
I	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ba0.1Zr0.9O2	-	-	-	-
J	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Si0.2Zr0.8O2	-	-	-	-
K	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ca0.1Mg0.1Zr0.8O2	-	-	-	-
L	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ca0.1Ba0.05Mg0.05Zr0.8O2	-	-	-	-
M	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ca0.01Zr0.99O2	-	-	-	-
N	-	-	-	-	-	-	-	3.53	3.53	Ca0.55Zr0.45O2	-	-	-	-
O	10.6	Al2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	10.6	Ce3wt%-Al2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Q	10.6	Zr3wt%-Al2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R	10.6	La3wt%-Al2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	10.6	Zr10wt%-Al2O3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N1	4.94	Al2O3	3.18	Al2O3	0.35	Al2O3	0.35	Al2O3	0.35	Al2O3	Na2O 10	BaO 50	-	-
T1	5.85	Al2O3	-	-	-	-	-	Al2O3	0.51	Al2O3	-	-	-	BaO 10

【0 0 4 4】

【表 2】

触媒仕様	触媒仕様	排気流入側	第一層 HC吸着材	第二層 HC部分酸化触媒	第三層 水蒸気改質触媒	第四層 NO _x 浄化触媒
実施例1	AG1	—	β (Si/2Al=25)	A	G	—
実施例2	AG2	—	β (Si/2Al=15)	A	G	—
実施例3	AG3	—	β (Si/2Al=300)	A	G	—
実施例4	AG4	—	β + ZSM5	A	G	—
実施例5	AG5	—	β + USY	A	G	—
実施例6	AG6	—	AgP- β	A	G	—
実施例7	AG7	—	Pd- β	A	G	—
実施例8	BG	—	β	B	G	—
実施例9	CG	—	β	C	G	—
実施例10	DG	—	β	D	G	—
実施例11	EG	—	β	E	G	—
実施例12	FG	—	β	F	G	—
実施例13	BAH	—	β	A	H	—
実施例14	BAI	—	β	A	I	—
実施例15	BAJ	—	β	A	J	—
実施例16	BAK	—	β + ZSM5	A	K	—
実施例17	BAL	—	β + USY	A	L	—
実施例18	BAM	—	AgP- β	A	M	—
実施例19	BAN	—	Pd- β	A	N	—
実施例20	OBAL	O	β	A	L	—
実施例21	PBBK	P	β	B	K	—
実施例22	QBCJ	Q	β + ZSM5	C	J	—
実施例23	RBDI	R	β + USY	D	I	—
実施例24	SBEH	S	AgP- β	E	H	—
実施例25	OBFG	O	Pd- β	F	G	—
実施例26	BNG1	—	β (Si/2Al=25)	B	G	N1
比較例1	T1 (三元触媒)	—	—	—	—	—

【0045】

＜各触媒の性能評価＞

排ガス流路上流側に、一体構造型担体に上記各触媒粉末を積層した各実施例・比較例の触媒を、その下流側に上記調製したNO_x浄化用触媒を配置し、排ガスをこれら触媒により浄化し、HC、CO及びNO_xの残存率を調べた。

得られた結果を表3に示す。

【0046】

【表 3】

	搭載 位置		残存率		
	1 触媒仕様	2 触媒仕様	(%)		
			HC	CO	NOx
実施例1	AG1	N1	1.3	1.9	2.4
実施例2	AG2	N1	1.2	1.8	2.2
実施例3	AG3	N1	1.1	1.7	2.1
実施例4	AG4	N1	1.1	1.8	1.9
実施例5	AG5	N1	1.2	1.8	2.0
実施例6	AG6	N1	1.2	1.7	2.0
実施例7	AG7	N1	1.2	1.8	2.1
実施例8	BG	N1	1.2	1.7	1.9
実施例9	CG	N1	1.3	1.6	2.1
実施例10	DG	N1	1.3	1.6	2.2
実施例11	EG	N1	1.2	1.7	2.0
実施例12	FG	N1	1.2	1.8	2.1
実施例13	BAH	N1	1.1	1.9	1.9
実施例14	BAI	N1	1.1	1.8	1.9
実施例15	BAJ	N1	1.1	1.8	2.0
実施例16	BAK	N1	1.2	1.8	2.0
実施例17	BAL	N1	1.1	1.9	2.1
実施例18	BAM	N1	1.2	1.8	2.1
実施例19	BAN	N1	1.3	1.8	2.2
実施例20	OBAL	N1	1.4	2.0	2.2
実施例21	PBBK	N1	1.2	1.8	2.1
実施例22	QBCJ	N1	1.1	1.9	1.9
実施例23	RBDI	N1	1.1	1.8	1.9
実施例24	SBEH	N1	1.1	1.8	2.0
実施例25	OBFG	N1	1.2	1.8	2.0
実施例26	BGN1	—	1.3	2.4	2.2
比較例1	T1	N1	4.2	7.1	7.3

【0047】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明によれば、特定のHC部分酸化処理とCO変成

処理等を行って H_2 を生成し、この H_2 を NO_x 還元剤とすることにより、酸素過剰雰囲気下において、 H_2 を還元剤として NO_x を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていたHC、CO成分、特にエンジン始動後の低温域でのHCを著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の排気ガス浄化用触媒の一例を示す横断面図である。

【図 2】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 3】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

【図 4】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

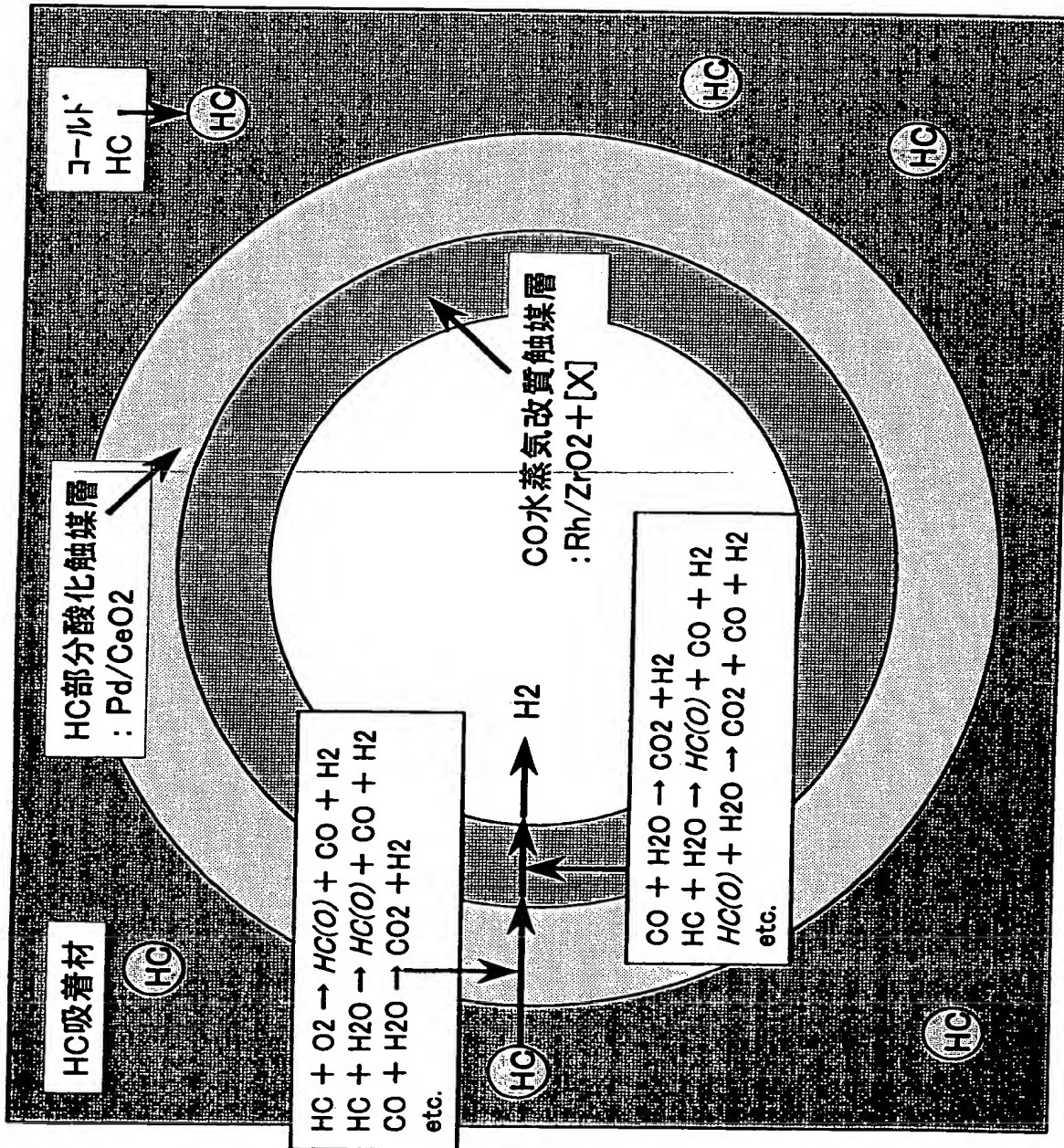
【図 5】

本発明の排気ガス浄化用触媒の他の例を示す縦断面図である。

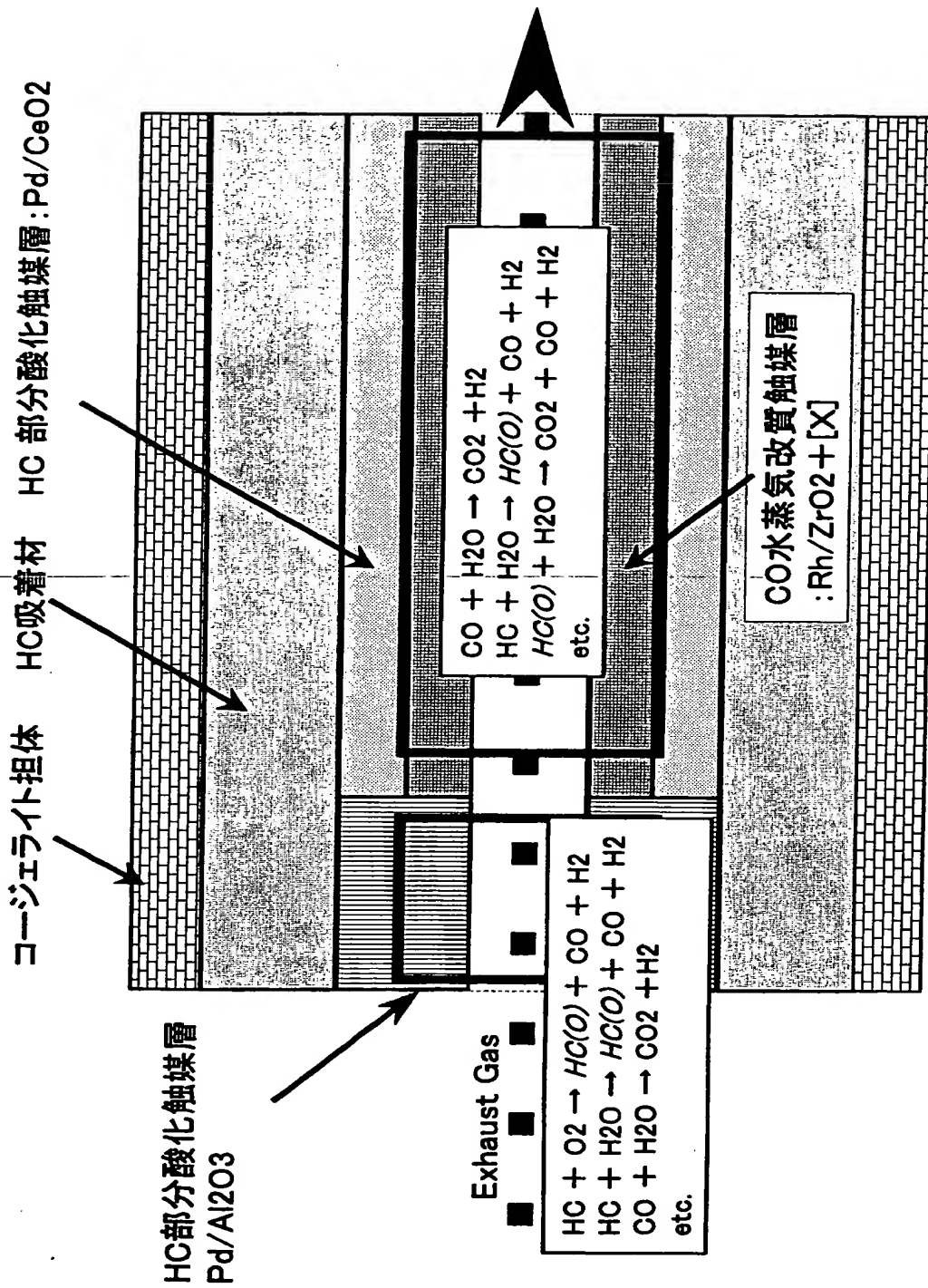
【書類名】

図面

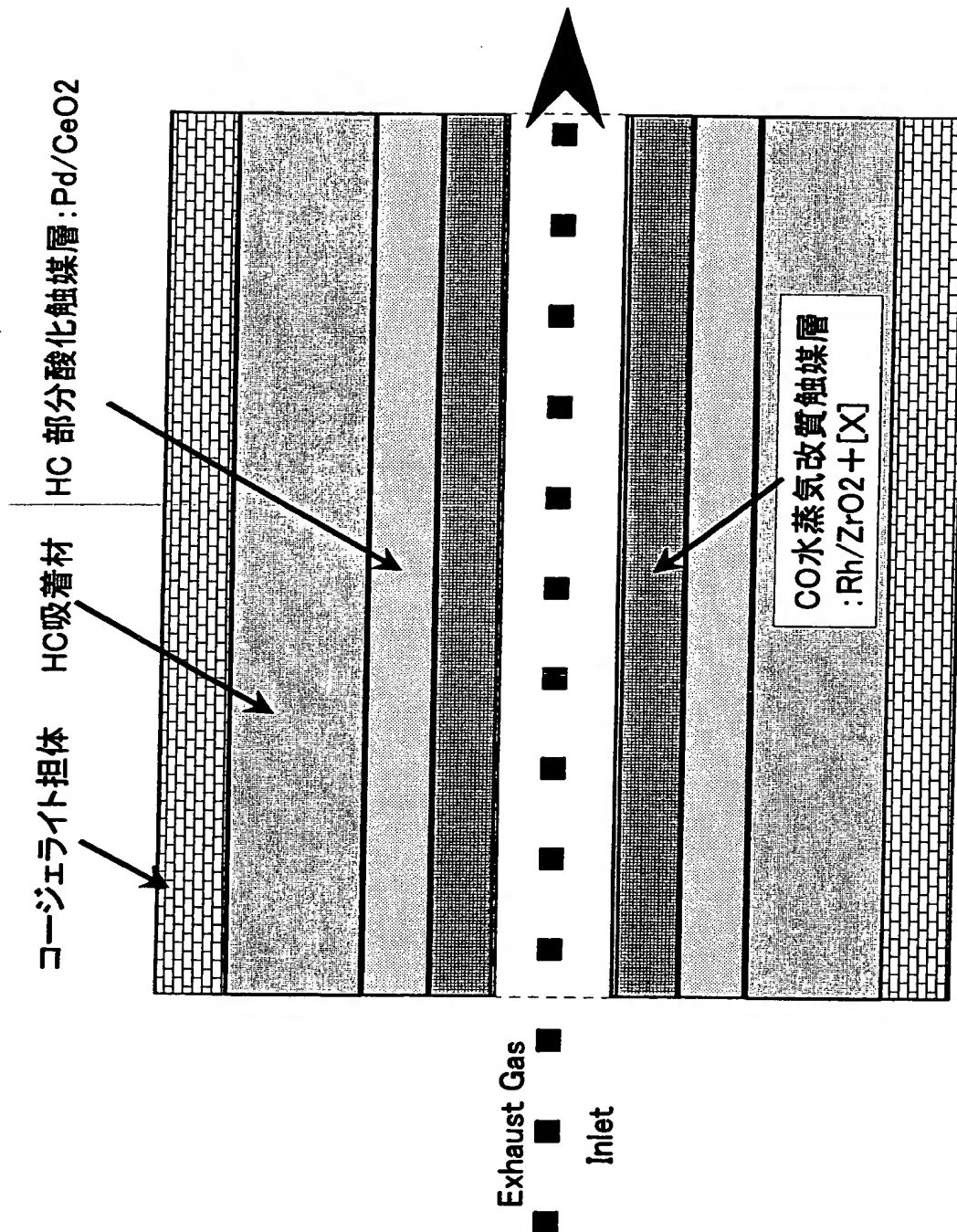
【図 1】



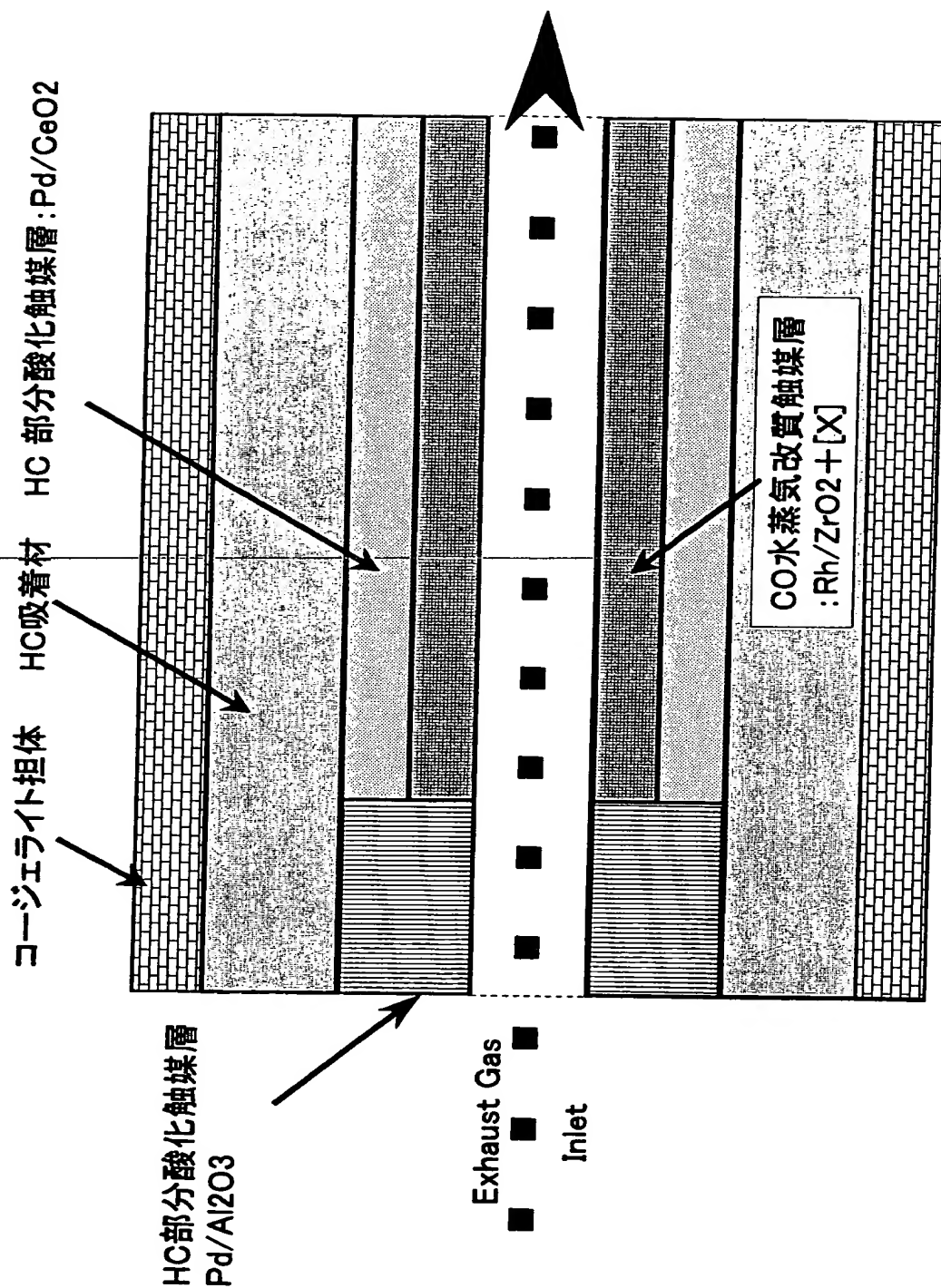
【図 2】



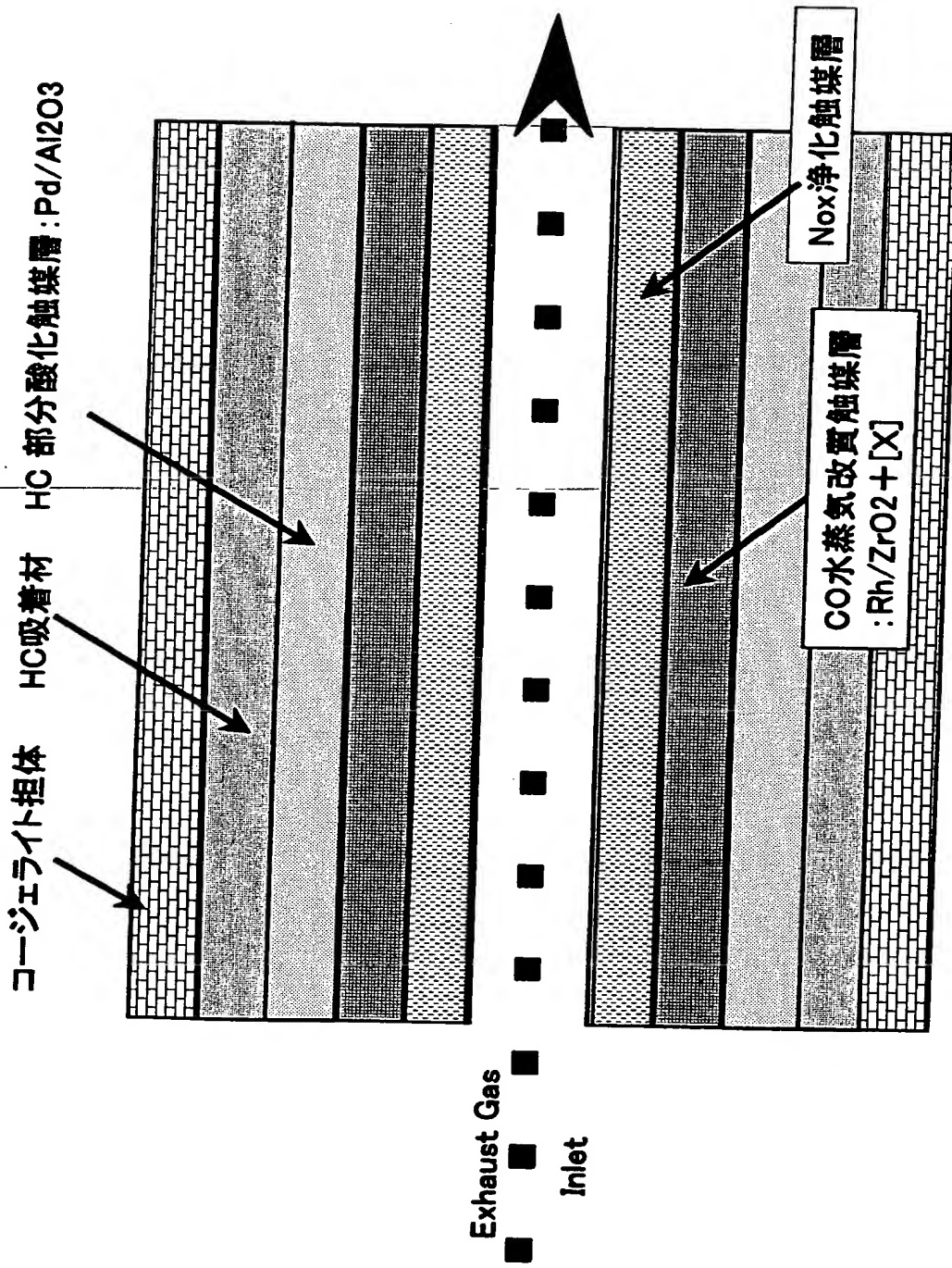
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸素過剰雰囲気下において、 H_2 を還元剤として NO_x を高効率で浄化し、且つ、未浄化で排出されていた HC 、 CO 成分、特にエンジン始動後の低温域での HC を著しく低減し、しかも燃費向上効果の高い排気ガス浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 一体構造型担体上に HC 吸着層を積層し、この上に H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層を積層して成る排気ガス浄化用触媒であって、 HC 吸着層がゼオライトを含有し、 H_2 生成・ NO_x 浄化触媒層が、炭化水素及び／又は一酸化炭素から水素を生成し、生成した水素を用いて窒素酸化物を浄化する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地
氏 名 日産自動車株式会社
